

明 細 書

気化方法及び気化器

技術分野

- [0001] 本発明は、例えばMOCVD装置等の高温領域或いは高温に保たれた流路に気流の温度を低下させること無く、液体原料を霧化し、ガス化分解することが可能な気化方法及び気化器に関するものである。

背景技術

- [0002] 特許文献1:特開2000-216150号公報 半導体デバイス製造に欠かすことのできない装置の1つにCVD装置が挙げられる。このCVD装置に供給される反応化学種の多くは気体である。しかし、作製する薄膜の種類によっては、原料に有機金属錯体を有機溶媒に溶かしたものを使用しなければならない。この例がMOCVD装置による強誘電体薄膜などの作製である。この場合原料を輸送し、呵るべき装置によって原料を霧化し、原料蒸気を準備しなければならない。しかし現状では気化された原料の濃度を一定に保ち、気化器が閉塞すること無く連続にしかも安定に稼動するものが少ない。
- [0003] 上記課題を解決した技術として、(特許文献1)に記載されたものが知られている。その装置を第1図に示す。
- [0004] この装置は、キャリアガス中に霧化した原料溶液を含ませ、それから気化を行うための技術である。また、原料溶液の供給通路、ガス通路の冷却を行うことによりこの技術においては、キャリアガスは加熱されていない。
- [0005] しかし、この技術を用いて気化及び成膜を行ったところ、成膜された膜には、 $1\mu\text{m}$ 程度の微粒子が散在していることを見出した。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、成膜後の膜中に散在する微粒子の数を著しく低減させることが可能な気化方法及び気化器を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る気化器は、原料溶液を加熱したキャリアガスに接触させて次工程に搬送することを特徴とする気化方法である。

[0008] また、本発明に係る気化器は、気化室と、該気化室に連通するキャリアガス通路と、該通路に原料溶液を導入するための原料溶液導入口と、該キャリアガスを加熱するための手段と、を有することを特徴とする気化器である。

発明の効果

[0009] 本発明者は、従来の技術において、膜中に微粒子が散在する原因を鋭意探求した。

[0010] その結果、キャリアガスにより剪断され、キャリアガス中に1 μ m以下の粒径でミスト状あるいは霧状に含まれる原料溶液が気化室においても何らかの理由でガス化せず、微粒子が気化せず、そののまま成膜室に導入され、固化してしまっているのではないかと推測した。

[0011] かかる推測のもと、気化及び成膜に際して多数存在する条件を各種変化させ、各種実験を重ねたところ、キャリアガスとして加熱したキャリアガスを用いれば微粒子の数が飛躍的に減少することを見出した。

[0012] すなわち、本発明においては、キャリアガスとして加熱したキャリアガスを用いるものであり、それにより膜中の微粒子を飛躍的に減少させることができる。

[0013] その詳細な理由は必ずしも明らかではないが、加熱されたキャリアガス中に原料溶液が導入されると、原料溶液は、ミスト化するとともに瞬時にガス化するためではないかと考えられる。

[0014] 原料をキャリアガス中に導入してミスト化する手段は任意の手段を用いればよい。

[0015] キャリアガスを加熱するための手段は限定されない。少なくとも原料溶液と接触するまでの間に加熱されていればよい。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例において用いられるMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

符号の説明

- [0017] 1 分散部本体、
2 ガス通路、

- 3 キャリアガス、
- 4 ガス導入口、
- 5 原料溶液、
- 6 原料供給孔、
- 7 ガス出口、
- 8 分散部、
- 9a, 9b, 9c, 9d ビス、
- 10 ロッド、
- 18 冷却するための手段(冷却水)、
- 20 気化管、
- 21 加熱手段(ヒータ)、
- 22 気化部、
- 23 接続部、

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 前記加熱したキャリアガスの温度は100〜300℃であることを特徴とする。
- [0019] 前記加熱したキャリアガスの温度は200〜250℃であることを特徴とする。
- [0020] キャリガスの温度としては、50℃以上から微粒子の減少が認められるが、100℃以上とすることにより一層の減少傾向が現れる。200以上がさらに好ましい。
- [0021] 前記原料溶液は、有機金属化合物を溶媒に溶かしてなることを特徴とする。従来、原料が有機金属の場合に特に微粒子の散在が生じやすかったが、原料が有機金属の場合においても本発明においては微粒子の散在を著しく減少させることが可能である。
- [0022] 前記キャリアガスは不活性ガスであることを特徴とする。
- [0023] 前記キャリアガスは、不活性ガス中に酸化性ガスを含むガスであることを特徴とする。酸化性ガスをキャリアガス中に含ませた場合、成膜中の炭素含有量が著しく減少するとともに、微粒子の数も減少する。
- [0024] 前記キャリアガスの速度を亜音速〜音速にして原料溶液を導入することを特徴とする。キャリアガスは音速以下で流し、音速を超えると、キャリアガス中に導入された原

料溶液は凝縮することがある。ただ、亜音速以上とすることが好ましい。亜音速以上とすることにより原料溶液に対する剪断効果がよりよく作用し、原料溶液は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径となり、キャリアガス中にミスト化される。

[0025] 前記キャリアガスの通路に、 0.05mm 〜 0.5mm の径の孔を介して原料溶液を導入することを特徴とする。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のミスト化を図る上からは原料溶液は、 0.05mm 〜 0.5mm の径の孔を介して導入することが好ましい。かかる径を用いることにより、キャリアガスを音速以下とすることと相まって $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のミストがより容易に生成される。

[0026] 前記原料溶液導入前のキャリアガス中に、該原料溶液の溶媒を含ませておくことを特徴とする。溶媒を含ませておくことにより原料溶液の凝縮を有効に防止することが可能となる。

[0027] 前記原料溶液中における原料濃度は 0.2mol/L 以下であることを特徴とする。 0.2mol/L 以下の原料溶液を用いることにより均一なミスト化が達成される。

[0028] なお、原料は、任意のものが用いられるが、MOCVD原料である例えばSBT、PZT、BST、LBTなどに対して本発明はより有効である。かかる原料の場合であっても、瞬時に霧化しながら、原料および溶媒をガス化分解され、微粒子の発生が著しく減少する。

[0029] なお、本発明においても、特許文献1:の記載と同様に、原料および溶媒と高温の中性或いは酸化性気体が通過する流路の周囲の部材は、高い熱遮蔽特性を有する素材によって構成されることが好ましい。これはMOCVD原料および溶媒を高速な高温の気流によって霧化する瞬間まで原料および溶媒の液温をより低温に保持し、溶媒の蒸発および原料の変質を防止するためである。

実施例 1

[0030] 本例では、SBT膜の成膜を行った。用いた装置は第1図に示す装置である。

[0031] 原料の内、略称(Sr/Ta_2)有機金属錯体の原料濃度は 0.1mol/L で、その供給流量は 0.02mL/min とした。

[0032] 一方、Bi有機金属錯体の原料濃度は 0.2mol/L とし、その供給流量は 0.02mL

／minとした。

[0033] 溶媒としてn-Hexaneを使用して原料溶液を作製した。その供給量はそれぞれの原料流量に対して0.2mL／minとした。

[0034] 一方、キャリアガスにはArガスに酸素を含有させたものを使用した。

[0035] キャリアガスを通路に導入する前に200℃に加熱した。なお、その流量は210mL／minとした。

[0036] なお、原料溶液の供給路、及びガス通路の冷却は行った。

[0037] かかる条件でSBT膜の成膜を行い膜中における微粒子の散在を観察した。

[0038] (比較例1)

本例では、キャリアガスの加熱以外は実施例1と同様にしてSBT膜の成膜を行い、膜中の微粒子の散在を観察した。

[0039] 実施例1の場合は、比較例1の場合に比べると微粒子の量は1／50以下に減少していた。

実施例 2

[0040] 本例では、キャリアガスの加熱温度を50℃、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃と変えて成膜を行った。

[0041] 50℃の場合は、比較例1の場合よりは微粒子の数は少なかった。100℃から急激に微粒子の数は減少し、200℃において最も少なくなった。300℃では比較例に比べて1／30以下であった。

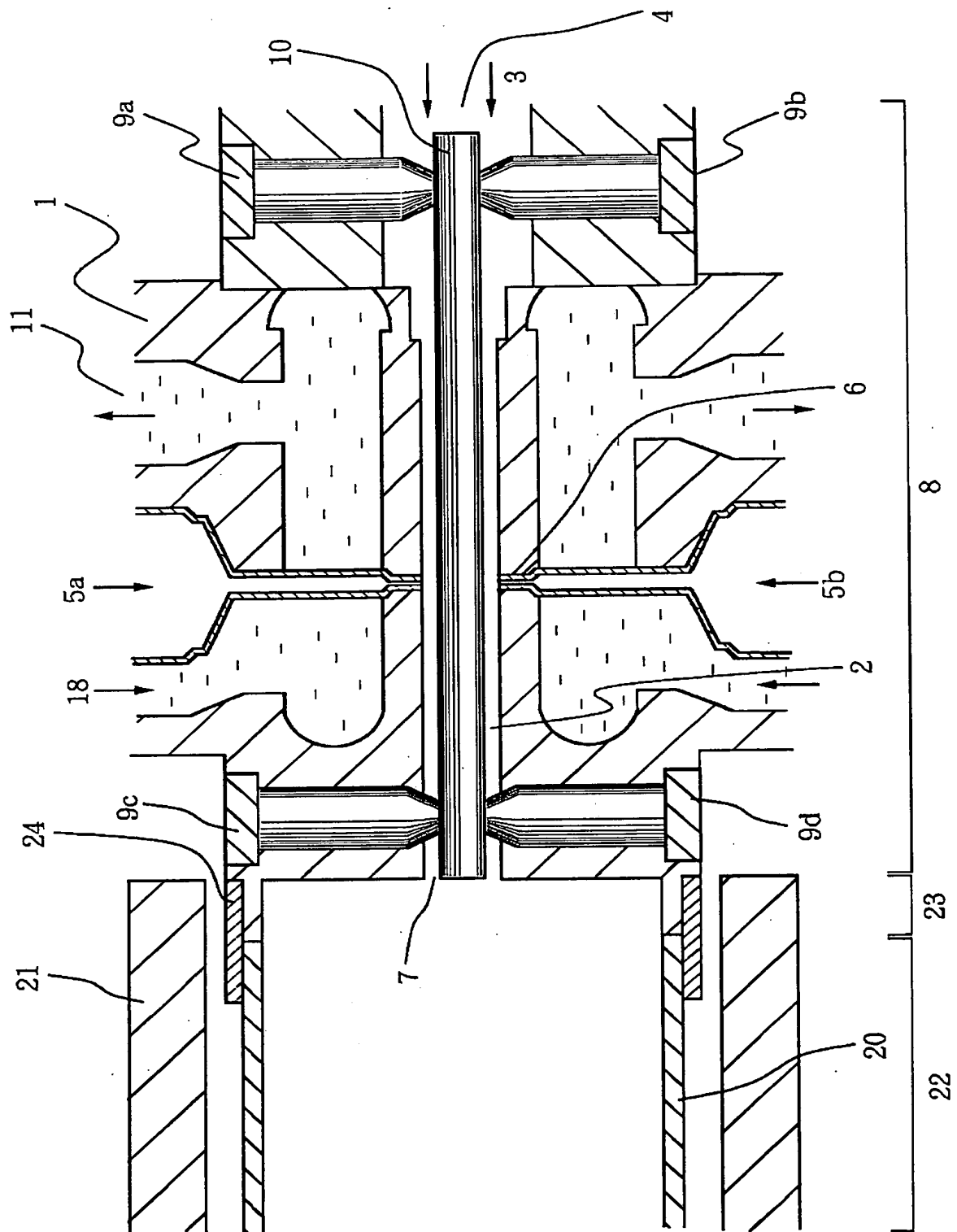
産業上の利用可能性

[0042] 本発明による気化器の使用によって、従来型の気化器を使用した場合に懸念される1μm以下の微粒子の発生を防ぐことが可能となるものである。

請求の範囲

- [1] 原料溶液を加熱したキャリアガスに接触させて次工程に搬送することを特徴とする気化方法。
- [2] 前記加熱したキャリアガスの温度は100〜300℃であることを特徴とする請求項1記載の気化方法。
- [3] 前記加熱したキャリアガスの温度は200〜250℃であることを特徴とする請求項1又は2記載の気化方法。
- [4] 前記原料溶液は、有機金属化合物を溶媒に溶かしてなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の気化方法。
- [5] 前記キャリアガスは不活性ガスであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の気化方法。
- [6] 前記キャリアガスは、不活性ガス中に酸化性ガスを含むガスであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の気化方法。
- [7] 前記キャリアガスの速度を亜音速〜音速にして原料溶液を導入することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の気化方法。
- [8] 前記キャリアガスの通路に、0.05mm〜0.5mmの径の孔を介して原料溶液を導入することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の気化方法。
- [9] 前記原料溶液導入前のキャリアガス中に、該原料溶液の溶媒を含ませしておくことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載の気化方法。
- [10] 前記原料溶液中における原料濃度は0.2mol/L以下であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載の気化方法。
- [11] 気化室と、該気化室に連通するキャリアガス通路と、該通路に原料溶液を導入するための原料溶液導入口と、該キャリアガスを加熱するための手段と、を有することを特徴とする気化器。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/205, H01L21/31, C23C16/448

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/205, H01L21/31, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-226668 A (Ebara Corp.), 15 August, 2000 (15.08.00), Full text (Family: none)	1-4 5-11
X Y	JP 2001-316822 A (Fujikura Ltd.), 16 November, 2001 (16.11.01), Par. No. [0035] (Family: none)	1 5
X Y	JP 2003-105545 A (Japan Pionics Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claim 1 (Family: none)	1 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2004 (29.07.04)Date of mailing of the international search report
17 August, 2004 (17.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/058141 A1 (Kabushiki Kaisha Watanabe Shoko), 25 July, 2002 (25.07.02), Figs. 12, 13; Claim 13 & EP 1361610 A1	5-8, 11
Y	JP 2000-353700 A (Mitsubishi Electric Corp.), 19 December, 2000 (19.12.00), Fig. 5; Par. No. [0008] & US 2001/0029090 A1	9
Y	JP 2000-192243 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Par. No. [0032] (Family: none)	10
Y	JP 2001-313271 A (Hitachi, Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Claim 1 (Family: none)	10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ H01L21/205, H01L21/31, C23C16/448

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ H01L21/205, H01L21/31, C23C16/00-16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-226668 A (株式会社荏原製作所) 2000.08.15, 全文,	1-4
Y	(ファミリーなし)	5-11
X	JP 2001-316822 A (株式会社フジクラ) 2001.11.16,	1
Y	段落【0035】,(ファミリーなし)	5
X	JP 2003-105545 A (日本パイオニクス株式会社) 2003.04.09,	1
Y	請求項1,(ファミリーなし)	5
Y	WO 2002/058141 A1 (株式会社渡邊商行) 2002.07.25, 図12, 図13,	5-8, 11
	請求項13 & EP 1361610 A1	
Y	JP 2000-353700 A (三菱電機株式会社) 2000.12.19, 図5,	9
	段落【0008】 & US 2001/0029090 A1	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.07.2004

国際調査報告の発送日

17.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4 R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-192243 A (日新電機株式会社) 2000. 07. 11, 段落【0032】 , (ファミリーなし)	10
Y	JP 2001-313271 A (株式会社日立製作所) 2001. 11. 09, 請求項1, (ファミリーなし)	10